

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Japanese Laid-open Publication No. 61-10071

Japanese Patent Application No. 59-128756

Claims

A highly heat-conductive aluminum nitride sintered body produced by sintering a mixture that comprises:
aluminum nitride containing 0.001 to 7 wt. % oxygen, and
at least one kind, constituting 0.002 to 15 wt. % in terms of alkaline earth metal, selected from (1) the alkaline earth metals that will eventually become oxides and (2) their compounds.

Effects of the Invention

The invention offers a highly heat-conductive aluminum nitride sintered body that is extremely high in thermal conductivity in comparison with conventional products and hence useful as a heat-dissipating plate in semiconductor devices, for example.

Brief Description of the Drawing

No drawing is provided.

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-10071

⑪ Int. Cl.

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7158-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体

⑯ 特 願 昭59-128756

⑰ 出 願 昭59(1984)6月22日

⑱ 発 明 者	篠 崎	和 夫	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者	加 曾	利 光 男	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者	高 野	武 士	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者	今 川	宏	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者	安 斎	和 雄	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者	柘 植	章 彦	川崎市幸区小向東芝町1番地	株式会社東芝総合研究所内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 東 芝		川崎市幸区堀川町72番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 鈴 江 武 彦		外2名	

明 細 書

1. 発明の名称

高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体

2. 特許請求の範囲

酸素を0.001～7重量多含む窒化アルミニウムと、最終的に酸化物となるアルカリ土類金属及びその化合物から選ばれる1種以上をアルカリ土類金属換算で0.002～15重量多とを混合し焼結してなる高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

窒化アルミニウム(AlN)は常温から高温までの強度が高く(焼結体の曲げ強さは通常 50 kg/cm^2 以上)、化学的耐性にも優れているため、耐熱材料として用いられる一方、その高熱伝導性、高電気絶縁性を利用して半導体装置の放熱板材

料としても有望視されている。こうした AlN は通常、融点を持たず、 2200°C 以上の高温で分解するため、薄膜などの用途を除いては焼結体として用いられる。

ところで、 AlN 焼結体は従来より常圧焼結法、ホットプレス法により製造されている。ホットプレス法では、 AlN 単独又は助剤が添加された AlN を用い、高温高圧下にて焼結する。しかしながら、ホットプレス法では複雑な形状の焼結体の製造が難しく、しかも生産性が低く、コスト高となる。

これに対し、常圧焼結法では高密度化の目的で、酸化ケイ素などを焼結助剤として添加する。かかる常圧焼結法ではホットプレス法のような問題を解消できるものの、得られた AlN 焼結体の熱伝導率は AlN の理論熱伝導率が $320\text{ W/m}\cdot\text{K}$ であるのに対し、高々 $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ と低い。なお、ホットプレス法で造られた AlN 焼結体のうち助剤が添加された AlN を原料とするものも、熱伝導率が $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度と低い。

〔発明の目的〕

本発明は従来のもの比べて熱伝導率を向上した高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を提供しようとするものである。

〔発明の概要〕

本発明者らは、従来法で製造された助剤が添加された AlN 焼結体の低熱伝導性について種々検討した結果、この低熱伝導性は AlN 焼結体中の助剤量と共に焼結性に関与する酸素含有量に起因することを究明した。 AlN の原料中には焼結性を高めて緻密な AlN 焼結体を得るために、酸素が含まれていることが必要であるが、酸素量が多くなると、高熱伝導性の阻害要因となることがわかった。

そこで、本発明者らは上記究明結果を踏えて更に鋭意研究したところ、酸素を0.001～7重量多含む窒化アルミニウムに最終的に酸化物となるアルカリ土類金属及びその化合物から選ばれる1種以上をアルカリ土類金属換算で0.002～1.5重量多混合し、焼結することによって、

しかしながら、 AlN 原料中の酸素量が多くなると、アルカリ土類金属・アルミニウム複合酸化物として取り込みきれない酸素が存在することになり、その酸素が AlN 粒子に固溶拡散する。絶縁体の熱伝導率は弾性波（フォノン）の拡散によって支配されるが、酸素が固溶拡散した AlN 粒子を含む AlN 焼結体ではフォノンが該固溶拡散された領域で散乱し、結果として熱伝導性の低下を招く。しかるに、 AlN 原料中の酸素をアルカリ土類金属の添加量との兼ね合いで、アルカリ土類金属・アルミニウム複合酸化物を構成する量に抑えて固定化し、 AlN への固溶拡散を阻止することによって、フォノンの散乱が少なくなり、結果的には熱伝導性が向上する。

即ち、本発明は酸素を0.001～7重量多含む窒化アルミニウムと、最終的に酸化物となるアルカリ土類金属及びその化合物から選ばれる1種以上をアルカリ土類金属換算で0.002～1.5重量多とを混合し、焼結してなるものである。

上記 AlN 中の酸素量を限定した理由は、その

特開昭61-10071(2)

従来の窒化アルミニウム焼結体にくらべて熱伝導率の極めて高い高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を見出した。このように本発明の窒化アルミニウム焼結体が高熱伝導性を示すのは以下に説明する組織となることによるものと推定される。

アルカリ土類金属またはそれを含む化合物を添加した、酸素を含む AlN 原料を成形して焼結すると、アルカリ土類金属が AlN 中の酸素（通常、酸化アルミニウムとして存在）と反応して、組成式 $6 Al_2O_3 \cdot MoO_3$ 、 $2 Al_2O_3 \cdot MoO_3$ 、 $3 Al_2O_3 \cdot 5 MoO_3$ 、 $Al_2O_3 \cdot MoO_3$ 〔但し、 Mo はアルカリ土類金属〕の形で安んじられるアルカリ土類金属・アルミニウム複合酸化物のうちのいくつかを生成し、この化合物が焼結を促進すると共に、最終的に AlN の粒界に集まり、 AlN 中の酸素を固定化する。アルカリ土類金属・アルミニウム複合酸化物のうち、どれが生成するかは窒化アルミニウム中の酸素量、アルカリ土類金属の添加量および焼成条件との兼ね合いで決まる。

量を0.001重量多未満にすると、焼結性の高い緻密な AlN 焼結体が得にくく、かといってその量が7重量多を超えると、生成した化合物が粒を包みこむ傾向が強くなり熱伝導性の低下を招く。また焼結方法として常圧焼結法を用いる際は前述の酸素含有量を0.05～5重量多、さらには0.05～1重量多とする事が望ましく、ホットプレス法を用いる際には0.001～3重量多、さらには0.001～1重量多とする事が望ましい。

上記アルカリ土類金属としては、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba を挙げることができ、アルカリ土類金属化合物としては酸化物、炭酸塩、シウ酸塩、硫酸塩、硝酸塩等を挙げるができる。こうしたアルカリ土類金属等は1種でもよいし、2種以上の混合物でもよい。かかるアルカリ土類金属等の含有割合を上記範囲に限定した理由は、その量を0.002重量多未満にすると、焼結性の高い緻密な AlN 焼結体が得られなくなり、かといってその量が1.5重量多を超えると、 AlN の絶対量が少なくなり、 AlN 焼結体本来の特性で

ある耐熱性、高強度性が損なわれるばかりか、熱伝導性も低下する。なお、これらアルカリ土類金属及びその化合物等の含有にあたっては、 AlN 原料中の酸素含有量が多い場合には上記範囲(0.002~1.5重量%)内において、多くすることが望ましい。また、常圧焼結を採用する場合には、アルカリ土類金属等の割合を0.1~1.5重量%にすることが望ましい。

次に、本発明の AlN 焼結体を得るための一製造方法を説明する。

まず、所定量の酸素を含有する AlN 粉末にアルカリ土類金属及びその化合物を添加し、ボールミル等を用いて混合した後、常圧焼結の場合はバインダーを加え、混練、造粒、整粒を行ない、金型、静水圧プレス或いはシート成形により成形を行なう。つづいて、成形体を N_2 ガス気流中で700℃前後で加熱してバインダーを除去する。次いで、成形体を黒鉛又は窒化アルミニウムの容器にセットし、 N_2 ガス雰囲気中にて1600~1900℃で常圧焼結を行なう。この際、

比較的低温(1000~1300℃)で前述したアルカリ土類金属・アルミニウム複合酸化物が生成され、更に高温で酸解し、その液相焼結機構によって常圧焼結がなされる。

一方、ホットプレス焼結の場合は前記ボールミル等で混合した原料を1600~1900℃でホットプレスする。

〔発明の実施例〕

次に、本発明の実施例を説明する。

実施例1

まず、酸素を3重量%含有する窒化アルミニウム粉末(平均粒径1 μm)にシュウ酸ストロンチウム粉末(平均粒径1 μm)を3重量%添加し、ボールミルを用いて粉砕、混合を行なって原料を調製した。つづいて、この原料を直径10mmのカーボン型に充填し、圧力300 kg/cm^2 、温度1800℃の条件で1時間ホットプレスを行なって AlN 焼結体を製造した。

比較例1

酸素を3重量%含有する窒化アルミニウム粉

末(平均粒径1 μm)そのものを原料として用いた以外、実施例1と同様な方法により AlN 焼結体を製造した。

比較例2

酸素を1.0重量%含有する窒化アルミニウム粉末(平均粒径0.9 μm)にシュウ酸ストロンチウム粉末(平均粒径1 μm)を3重量%添加し、ボールミルを用いて粉砕、混合して原料を調製した。次いで、この原料を用いて実施例1と同様にホットプレスを行なって AlN 焼結体を製造した。

しかして、上記実施例1及び比較例1、2により得た AlN 焼結体をそれぞれ約3.5mmの厚さに研削した後、レーザーフラッシュ法によって室温での熱伝導率を測定した。その結果、本実施例1の AlN 焼結体では5.8 $W/m\cdot K$ であったのに対し、比較例1の AlN 焼結体では3.6 $W/m\cdot K$ 、比較例2の AlN 焼結体では3.2 $W/m\cdot K$ であった。

また、X線回折で各 AlN 焼結体の構成相を調べたところ、実施例1の AlN 焼結体では AlN 相

及び $Al_2O_3\cdot SrO$ 、 $2Al_2O_3\cdot SrO$ 相が、比較例1では AlN 相以外にかなりの量の酸窒化物相が、比較例2では AlN 相及び $Al_2O_3\cdot SrO$ 、 $2Al_2O_3\cdot SrO$ 相以外にかなりの量の酸窒化物相が、検出された。

実施例2

シュウ酸ストロンチウム粉末の代りに、炭酸カルシウム粉末を用いた以外、実施例1と同様に原料を調製し、これをホットプレスして AlN 焼結体を製造した。

得られた AlN 焼結体を約3.5mmの厚さに研削した後、レーザーフラッシュ法によって室温での熱伝導率を測定したところ、7.5 $W/m\cdot K$ と極めて高い熱伝導性を示した。また、X線回折で AlN 焼結体の組織を調べたところ、 AlN 相、 $Al_2O_3\cdot CaO$ 、 $2Al_2O_3\cdot CaO$ 相が検出された。

実施例3~8

酸素を3重量%含有する窒化アルミニウム粉末(平均粒径0.9 μm)に炭酸カルシウム粉末(平均粒径1 μm)を0.1重量%、0.5重量%

第 1 表

	CaCO_3 の添加量 (重量%)	密度 (g/cm^3)	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
比較例 3	0	2.03	8
実施例 3	0.1	3.07	52
実施例 4	0.5	3.19	55
実施例 5	1	3.23	70
実施例 6	2	3.20	65
実施例 7	3	3.21	75
実施例 8	5	3.21	60

1 重量%、2 重量%、3 重量%及び 5 重量%添加した後、ボールミルを用いて 10 時間湿式粉碎、混合して重量が 200g の 5 種の原料を調製した。つづいて、これら原料にホウ酸を 7 重量%添加し、造粒した後 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力で冷間成形して $37\text{cm}\times 37\text{cm}\times 6\text{cm}$ の寸法の板状体とした。次いで、これら板状体を窒素ガス雰囲気中で 200℃まで加熱し、10 時間保持して脱脂した後、窒化アルミニウム容器中にセットし、窒素ガス雰囲気下にて 1800℃、2 時間常圧焼結して 6 種の AlN 焼結体を製造した。

得られた各 AlN 焼結体の密度、並びに熱伝導率を調べた。その結果を下記第 1 表に示した。なお、第 1 表中には炭酸カルシウムを添加しない窒化アルミニウム粉末そのものを原料とした以外、実施例 3 と同様な方法により製造した AlN 焼結体について比較例 3 として併記した。

また、本実施例 3～7 の AlN 焼結体について、X 線回折により組織を調べた。その結果、いずれも AlN 相、 $6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$ 、 $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$ 、 $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{CaO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$ 相及び僅かな酸窒化物相が検出されたが、 CaCO_3 の添加量が増すに従って、酸窒化物相が減少し、アルカリ土類金属・アル

ミニウム複合酸化物相が増大した。しかも、同複合酸化物相の中でも CaCO_3 の添加量が増すに従って $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が大きい酸化物相の割合が増大する。

実施例 9～12

酸素を 1 重量%含有する窒化アルミニウム粉末（平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）に平均粒径が $1\mu\text{m}$ の MgCO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 をそれぞれ 3 重量%添加し、ボールミルを用いて湿式粉碎、混合して 4 種の原料を調製した。つづいて、これら原料を用いて実施例 3 と同様な方法により常圧焼結した。

得られた本実施例 9～12 の各 AlN 焼結体の熱伝導率を調べた。その結果を下記第 2 表に示した。なお、第 2 表中には助剤を加えない窒化アルミニウム粉末そのものを原料として同一温度でホットプレスした AlN 焼結体について参照例として併記した。

第 2 表

	添 加 助 剤	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
実施例 9	MgCO_3	60
実施例 10	CaCO_3	105
実施例 11	SrCO_3	90
実施例 12	BaCO_3	80
参照例	無添加 (ホットプレス)	50

また、本実施例 9～12 の各 AlN 焼結体は $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の密度を有していた。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば従来のものに比して熱伝導率が極めて高く、半導体装置の放熱板等に有効な高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を提供できる。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦